






Enrobed processing materials






Patent number: EP0323407
Publication date: 1989-07-05
Inventor: BRUTTEL BEAT DR; KVITA PETR DR
Applicant: CIBA GEIGY AG (CH)
Classification:
- International: C09B67/02; C09B67/08; C11D3/395; D06L3/12; D06M16/00
- european: C09B67/00B4; C09B67/00T; D06L3/12P; D06M16/00
Application number: EP19880810879 19881220
Priority number(s): CH19870005092 19871229

Also published as:

 US5073295 (A1)
 US4961755 (A1)
 MX169490 (A)
 JP1204967 (A)
 EP0323407 (A3)

more >>

Cited documents:

 DE1134467
 DE2844710
 GB2158084
 EP0034771
 EP0014503

Report a data error here

Abstract not available for EP0323407

Abstract of corresponding document: **US4961755**

There are disclosed coated active substances and a process for the preparation thereof, wherein said active substances are dyes, fluorescent whitening agent, photoactivators and/or textile microbicides, if appropriate together with extenders, dispersants, buffers, stabilizers and/or other auxiliaries.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 323 407
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88810879.2

(22) Anmeldetag: 20.12.88

(51) Int. Cl.⁴: **C 09 B 67/02**

D 06 L 3/12, D 06 M 16/00,
C 11 D 3/395, C 09 B 67/08

(30) Priorität: 29.12.87 CH 5092/87

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.07.89 Patentblatt 89/27

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: Bruttel, Beat, Dr.
Ob den Reben 5
CH-4461 Böckten (CH)

Kvita, Petr, Dr.
Tschäpperliring 10
CH-4153 Reinach (CH)

(54) Umhüllte Wirksubstanzen.

(57) Beschrieben werden umhüllte Wirksubstanzen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, wobei als Wirksubstanz Farbstoffe, optische Aufheller, Photoaktivatoren und/oder Textilantimikrobica gegebenenfalls in Kombination mit Coupa-gemitteln, Dispergiermitteln, Puffern, Stabilisatoren und/oder weiteren Hilfsmitteln eingesetzt werden.

EP 0 323 407 A2

Beschreibung

Umhüllte Wirksubstanzen

Die Anmeldung betrifft umhüllte Wirksubstanzen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, wobei als Wirksubstanz Farbstoffe, optische Aufheller, Photoaktivatoren und/oder Textilantimikrobica gegebenenfalls in Kombination mit Coupagemitteln, Dispergiermitteln, Puffern, Stabilisatoren und/oder weiteren Hilfsmitteln eingesetzt werden.

Es ist bekannt, dass die oben genannten Wirksubstanzen per se je nach ihrer Handhabung zu Schäden an Menschen und Material führen können oder durch ihre Lagerung z.B. mit anderen Substanzen durch Zersetzung unbrauchbar werden können.

Durch eine Umhüllung dieser Wirksubstanzen mit geeigneten Umhüllungsmitteln kann eine wesentlich sichere und einfachere Handhabung sowie ein ausgezeichneter Schutz der Wirksubstanz vor Zersetzung und eine Abkapselung gegen andere Bestandteile z.B. Waschmittelformulierung erreicht werden.

Gegenstand der Anmeldung ist somit eine umhüllte Wirksubstanz, dadurch gekennzeichnet, dass als Wirksubstanz mindestens ein Farbstoff, optischer Aufheller, Photoaktivator und/oder Textilantimikrobica, gegebenenfalls in Kombination mit Coupagemitteln, Dispergiermitteln, Puffern, Stabilisatoren und/oder weiteren Hilfsmitteln, vorhanden ist.

Unter Wirksubstanz sind die unterschiedlichsten Farbstoffe, optischen Aufheller, Photoaktivatoren und Textilantimikrobica sowie deren Mischungen zu verstehen. Diese Substanzen können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Die wasserlöslichen Substanzen werden bevorzugt.

Bei den wasserlöslichen Farbstoffen handelt es sich zum Beispiel um anionische und kationische Farbstoffe, wie, Chromierungs-, Entwicklungs- und Beizenfarbstoffe sowie vor allem um Metallkomplex- und Reaktivfarbstoffe. Es handelt sich insbesondere um sulfonsäure- bzw. carboxysäuregruppenhaltige metallfreie oder metallhaltige und metallisierbare Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, Pyrazolon-, Thioxanthon-, Oxazin-, Stilben-, Formazanfarbstoffe, Anthrachinon-, Nitro-, Methin-, Triphenylmethan-, Xanthon-, Naphthazarin, Styryl-, Azastyryl-, Naphthoperinon-, Chinophthalon- und Phthalocyaninfarbstoffe, sowie um solche Farbstoffe, die mindestens einen faserreaktiven Rest im Farbstoffmolekül aufweisen.

Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich insbesondere um die Alkalisalze oder Ammoniumsalze der sogenannten sauren Wollfarbstoffe, der Reaktivfarbstoffe oder der substantiven Baumwollfarbstoffe der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninreihe. Als Azofarbstoffe kommen z.B. metallhaltige oder metallfreie Mono- und Disazofarbstoffe sowie Formazanfarbstoffe, die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten, in Betracht. Als Anthrachinonfarbstoffe sind insbesondere 1-Amino-4-aryl-amino-anthrachinon-sulfonsäuren zu erwähnen.

Als Metallkomplexfarbstoffe kommen vorzugsweise sulfonsäure- bzw. carboxysäuregruppenhaltige Metallkomplexfarbstoffe, beispielsweise 1:1 oder

1:2 Metallkomplexe von Azo- oder Azomethinfarbstoffen oder metallisierte Phthalocyanine, insbesondere Kupfer- und Nickelphthalocyanine, in Betracht. Bei den 1:1 und 1:2-Metallkomplexen handelt es sich vorzugsweise um 1:1-Nickelkomplexe, 1:1-Kobaltkomplexe, 1:1-Kupferkomplexe, 1:1-Chromkomplexe, 1:1-Eisenkomplexe oder um symmetrische oder asymmetrische 1:2-Kobaltkomplexe, 1:2-Eisenkomplexe oder 1:2-Chromkomplexe von insbesondere o-Carboxy-o'-hydroxy, o-Hydroxy-o'-amino- oder o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen des Benzol-azo-benzol-, Naphthalin-azo-naphthalin-, Benzol-azo-naphthalin-, Benzol-azo-pyrazolon-, Benzol-azo-pyridon- oder Benzol-azo-acetessigsäureamid-Typs, wobei diese Gruppierungen unsubstituiert oder auch substituiert sein können. Als Substituenten kommen z.B. in Betracht: gegebenenfalls substituierte Sulfonsäureamide oder Sulfone, Halogen oder Nitro.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Kupfer- und Nickelphthalocyanine leiten sich von den üblichen Gemischen verschiedener Sulfonierungsgrade ab und enthalten vorzugsweise 2 bis 3 oder auch 4 sulfatierte Sulfonsäure-β- oder -γ-hydroxyalkylamidgruppen, können daneben aber auch einzelne Halogene und einzelne Sulfonsäureamidgruppen enthalten, wobei diese Sulfonsäureamidgruppen am Stickstoff unsubstituiert oder substituiert sein können, beispielsweise durch nieder Alkyl, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, oder niedere Hydroxyalkylgruppen, wie 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl.

Die sulfonsäuregruppenhaltigen Azofarbstoffe verwendet man vorteilhaft in Form ihrer Metallsalze, z.B. der Kalium-, Ammonium-, Lithium- oder vor allem Natriumsalze und die Salzgemische.

Als geeignete faserreaktive Gruppen enthalten die Reaktivfarbstoffe z.B. heterocyclische Gruppen oder eine Acylgruppe von einer Carbonsäure, wobei diese Gruppen mindestens ein unter Färbebedingungen abspaltbares Halogenatom aufweisen. Es handelt sich beispielsweise um die folgenden Gruppen: s-Triazinylreste, die am Triazinring ein oder zwei Halogenatome, wie Chlor-, Fluor- oder Bromatome tragen, Pyrimidylreste, die ein bis drei Halogenatome wie Chlor- und/oder Fluoratome bzw. eine oder zwei Arylsulfonyl- oder Alkylsulfonylgruppen am Pyrimidinring tragen, Dichlorchinoxylinyl-, 2-Chlorbenzthiazolyl-, Chloracetylaminogruppen oder α,β-Dibrompropionylaminogruppen.

Beispiele für Faserreaktivgruppen der Vinylsulfon-Reihe sind neben der Vinylsulfonylgruppe selbst aliphatische Sulfongruppen, die in β-Stellung zur Sulfongruppe eine alkalisch eliminierbare Gruppe, wie ein Halogenatom oder einen Esterrest einer Säure, enthalten, wie beispielsweise die β-Chlor-äthylsulfonyl-, β-Acetoxyäthylsulfonyl-, β-(3-Sulfo-benzoyloxy)-äthylsulfonyl-, β-Sulfatoäthylsulfonyl-, β-Thiosulfatoäthylsulfonyl-, β-Phosphatoäthylsulfonyl-, β-Sulfatoäthylsulfonylmethylamino-, Vinylsulfonylmethylamino-, 4-Vinylsulfonylbutyryl-, 4-Chlor-

äthylsulfonbutyryl-, Vinyl-, Äthoxyäthylamino- oder die 4- β -Sulfatoäthylsulfonamino-Gruppe.

Des weiteren kommen als faserreaktive Gruppen z.B. noch in Frage Halogenacyclobutan-, Mono- oder Bis-(γ -Halogen- β -hydroxypropyl)-aminogruppen, β -Halogenäthylsulfamidreste, β -Halogenäthoxygruppen, β -Halogenäthylmercaptogruppen, γ -Halogen- β -hydroxy-propylsulfamidreste oder 2,3-Epoxypropylgruppen.

Bei den basischen Farbstoffen handelt es sich um die gebräuchlichen Salze und Metallhalogenid-, beispielsweise Zinkchlorid-Doppelsalze der bekannten kationischen Farbstoffe, insbesondere der Methin- bzw. Azamethinfarbstoffe, die z.B. einen Indolinium-, Pyrazolium-, Imidazolium-, Triazolium-, Tetrazolium-, Oxadiazolium-, Thiodiazolium-, Oxazolium-, Thiazolium-, Pyridinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-Ring enthalten.

Die genannten Heterocyklen können gegebenenfalls substituiert und/oder mit aromatischen Ringen kondensiert sein. Ferner kommen auch kationische Farbstoffe der Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Oxazin-, Thiazin- und 1,2-Pyran-Reihe in Frage, sowie schliesslich auch Farbsalze der Arylazo- und Anthrachinonreihe.

Bei den in Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen Farbstoffen handelt es sich hier beispielsweise um Schwefelfarbstoffe oder Pigmentfarbstoffe, vor allem jedoch um Dispersions- und in erster Linie um Küpenfarbstoffe, die chemisch den verschiedensten Klassen angehören.

Bei den Disperseinfarbstoffen handelt es sich beispielsweise um von Carbon- und/oder Sulfonsäuregruppen freie Nitro-, Aminoketon-, Ketonimin-, Methin-, Polymethin-, Diphenylamin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Oxazin-, Aminonaphthochinon- oder Cumarinfarbstoffe und insbesondere um Anthrachinon- und Azofarbstoffe wie Mono- oder Disazofarbstoffe. Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich um Farbstoffe, die in fester, dispergierter Form auf das Gewebe aufgebracht werden und nach dem Entwickeln wieder in wasserunlöslicher Form vorliegen.

Neben Einzelfarbstoffen können natürlich auch Farbstoffmischungen vorliegen, wobei auch Kombination von in Wasser unlöslichen bzw. schwerlöslichen Farbstoffen mit wasserlöslichen Farbstoffen in Frage kommen.

Bei den optischen Aufhellern handelt es sich um anionische, kationische, nichtionogene und amphotere Aufheller oder um Mischungen davon zum Beispiel aus der Klasse der Distyrylbenzole oder -biphenyle, Cumarine, Benzocumarine, Pyrazine, Pyrazoline, Oxazine, Mono- oder Dibenzoxazolyl-, Mono- oder Dibenzimidazolylverbindungen sowie Naphthalsäureimide, Styrol-, Naphthotriazol- und v-Triazol-Derivate, insbesondere auch Stilbenverbindungen, wie Cyanurderivate der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure.

Bei den Photoaktivatoren handelt es sich zum Beispiel um metallfreie oder metallhaltige Phthalocyaninverbindungen, vorzugsweise um Aluminium-, Zink- und/oder Germanium-Phthalocyaninverbindungen.

Bei den Textilantimikrobica handelt es sich zum

Beispiel um Verbindungen aus der Klasse der Pyrethroide, Diphenylphosphor- und Phenolcarbamoylbarbiturate, Pyridyloxisulfonanilide, Azolye, Phenyl-essigsäureester, Benzimidazole, aromatische Sulfonamide und/oder Phosphor- und Phosphonsäureester.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Farbstoffe, optischen Aufheller, Photoaktivatoren und Textilantimikrobica sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die oben genannten Wirksubstanzen können ferner gegebenenfalls in Kombination mit Coupagemitteln, Dispergiermitteln, Puffern, Stabilisatoren und/oder weiteren Hilfsmitteln vorliegen. Als weitere Hilfsmittel werden beispielsweise Netzmittel, Löslichkeitsverbesserer, Textil-, Färberei- und Applikationshilfsmittel sowie schaumdämpfende Mittel angesehen. All diese Mittel dürfen nicht mit den Farbstoffen, optischen Aufhellern, Textilantimikrobica oder Photoaktivatoren in Wechselwirkung treten.

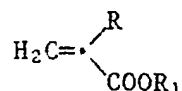
Bei dem Umhüllungsmaterial handelt es sich ebenfalls um die unterschiedlichsten Materialien oder Gemische wie z.B. wasserlösliche Tenside Kohlenhydrate, Polymere, Wachse, Fette, Gelatine, Paraffine und/oder gehärtete Öle gegebenenfalls in Kombination mit Bindemitteln, wasser unlöslichen Farbstoffen, Lösungsbeschleunigern und/oder schmelzpunktsenkenden Mitteln. Das entsprechende Umhüllungsmaterial oder Gemisch richtet sich dabei nach der geplanten Verwendung der Wirksubstanz bzw. der Wirksubstanzmischung z.B. als Komponente in Waschmitteln, als Mittel für die Haushaltsfärberei oder als Industriefarbstoffe.

Im speziellen werden jedoch Umhüllungsmaterialien eingesetzt die einen Schmelzpunkt von $>40^{\circ}\text{C}$ besitzen und sich in Wasser bei Temperaturen von 10 bis 130°C schnell lösen, verteilen und/oder bei Temperaturen von $>40^{\circ}$ bis 130°C schmelzen.

Bevorzugte Umhüllungsmaterialien sind Gelatine, Zucker- und Stärkesirup, synthetische Celluloseester bzw. -ether, Carboxymethylcellulose, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Polyacrylsäuren, Polyvinylacetate, Polysaccharide, Glyceride insbesondere die Fettsäureester und Fettalkohole mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen und einem Schmelzpunkt von über 40°C bis 100°C , insbesondere die geradzahigen aliphatischen Alkohole mit 16 - 36 Kohlenstoffatomen und die geradzahigen aliphatischen Säuren mit 24 - 36 Kohlenstoffatomen, feste Paraffine mit Schmelzpunkten von 40 bis 100°C wasserlösliche anionische, nichtionogene und amphotere Tenside, insbesondere solche, die wachsartig sind mit Schmelzpunkt von 40° bis 100°C , Bienenwachs, Cerate, Wollwachs, Lanolin, gehärtetes Erdnussöl oder Gemische dieser Substanzen. Die oben genannten Substanzen sind bekannt und werden z.B. in der US-3423489; R. Büttiker Chimia 31 (77) Nr. 8, 301; H. Sucker, Pharmazeutische Technologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1978 und H. List, Arzneiformenlehre, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart 1985 beschrieben.

Von besonderem Interesse sind N-Alkylbetaine, Polyoxyethylenalkylaminoether, ethoxyliertes Stearyldiphenyloxyethyldiethylentriamin, höhere gesättigte

tigte und ungesättigte Fettsäuren (z.B. Stearinsäure, Oleinsäure) und deren Natrium und Kaliumsalze, Diglycerinester von höheren Fettsäuren (z.B. Glycerin-1,3-dipalmitat), Alkylarylethoxylate, Dialkylnaphthalinsulfonate, Alkylmethyltauride, Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonat mit Formaldehyd Nonylphenoxypoly(ethylenoxy)ethanol, Blockcopolymeren von Ethylenoxid-Propylenoxid sowie Propylenoxid-Ethylenoxid, gesättigte und ungesättigte Fettalkoholethoxylate, vorzugsweise lineare C₁₆-C₁₈-Fettalkoholethoxylate, Alkylphenoethoxylate, Copolymerisate auf Basis von Vinylpyrrolidon z.B. mit Propionsäure oder Vinylacetat, Polyvinylpyrrolidone, Blockpolymere erhalten durch Polykondensation von Propylenoxid und Ethylenoxid mit Ethylendiamin, ethoxylierte Fettalkoholpolyglykolether mit ≥ 10 Mol Ethylenoxid, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten > 2700 , modifizierte, teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole Imidazolinolinderivate, N-alkyl-3-aminopropionate, N-alkyl-3-iminopropionate, Polyvinylether vorzugsweise Polyvinylalkylether mit C₂-C₁₀-Alkylgruppen, Polymere von α,β -ungesättigten Carbonylmonomeren, die N-methylolacrylamid enthalten vorzugsweise in Form der Salze oder Säuren und mit Molekulargewichten von 20000-1000000, Acrylpolymere der Formel



mit R = H, C₁-C₃₀-Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Cycloalkyl und R₁ = H, C₁-C₁₂-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl oder Gemische der oben genannten Substanzen untereinander.

Desweiteren kann das Umhüllungsmaterial gegebenenfalls noch wasserunlösliche Farbstoffe, schmelzpunktsenkende Mittel und/oder Lösungsbeschleuniger wie z.B. Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Stärke, Carboxymethylstärke, Alginate z.B. Natriumalginat und Galaktomannan enthalten.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man als Umhüllungsmaterial solche Substanzen verwendet, die ausserdem noch weitere gewünschte Wirkungen wie zum Beispiel als Dispergier-, Textil-, Färbereier oder Applikationshilfsmittel zeigen. Die Substanzen brauchen dann gegebenenfalls der Wirksubstanz vor der Umhüllung bzw. zum Beispiel dem Färbebad nicht mehr zugemischt werden.

Der Dicke der die Wirksubstanz oder Wirksubstanzmischung umhüllenden Schicht beträgt 0,002 mm bis 3 mm vorzugsweise 0,02 mm bis 2 mm wobei die Menge an Umhüllungsmaterial vorzugsweise \leq der Menge an Wirksubstanz oder Wirksubstanzmischung ist und die gesamte Schicht sich auch aus mehreren Einzelschichten mit verschiedenen Umhüllungsmaterialien zusammensetzen kann.

Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von umhüllten Granulaten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Wirksubstanz oder eine Mischung von Wirksubstanzen granuliert gegebenenfalls homogenisiert und/oder kompaktiert

und anschliessend mit einem wasserlöslichen oder schnell verteilbaren und/oder niedrigschmelzenden Umhüllungsmittel umhüllt wird. Für die Wirksubstanz und das Umhüllungsmittel gilt sinngemäss das eingangs gesagte.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren handelt es sich vorzugsweise um ein mehrstufiges Verfahren. Im ersten Schritt wird die Synthese-Lösung oder -Suspension oder die bei der Synthese z.B. in Form eines Feststoffs oder angeteigten Filterkuchens anfallende Wirksubstanz oder die gereinigte, fertig formulierte und/oder homogenisierte Wirksubstanz oder Wirksubstanzmischung einem Granulierverfahren z.B. einer Schmelz-, Sprüh-, Wirbelbett-, Extrudier-, Strangpress-, Bandpress-, Koazervat-, Walzenpress-, Aufbau-, Teller-, Zertropf-, Schupplerkühlband-, Roll-, Turbinengenerator- und/oder Lochscheibengranulierung unterzogen. Gegebenenfalls wird das so erhaltene Rohgranulat daran anschliessend homogenisiert, kompaktiert, umgeformt vorzugsweise z.B. in einem Marumerizer® abgerundet. Der Feinanteil mit einer Korngrösse von $< 80 \mu\text{m}$ wird abgetrennt und gegebenenfalls in das Granulier-Verfahren zurückgeführt.

Im zweiten Schritt erfolgt dann die Umhüllung der Wirksubstanz oder Wirksubstanzmischung mit einer geeigneten Umhüllungseinrichtung wie z.B. einer aus der Pharma- oder Biotechnologie bekannten Apparatur. Diese Umhüllungsapparatur und die zu wählende Umhüllungstechnik wird dabei bestimmt durch das verwendete Umhüllungsmaterial. Zur Umhüllung werden vorzugsweise Granulate mit einer Korngrösse von 80-2000 μm insbesondere 200-700 μm verwendet. Die Umhüllung erfolgt z.B. in einem Wirbel- bzw. Fliessbett mit nachgeschaltetem Kühler und/oder Trockner in einer Kesseldragieranlage mit Dragierkesseln und Poliertrommeln der unterschiedlichsten Formen und mit manuellem oder automatischem Aufgiessen oder Aufsprühen der in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gelösten oder geschmolzenen Ueberzugsmaterialien zum Beispiel nach dem Warmdragier- oder Kaltdragierverfahren [Heinz, Sucher, Pharmazeutische Technologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 425ff.]. Die Dicke der die Wirksubstanzgranulate umhüllenden Schicht beträgt 0,002 mm bis 3 mm wobei die Menge an Umhüllungsmaterial \leq der Menge an Wirksubstanz oder Wirksubstanzmischung ist. Vorteilhafterweise wird der zweite Schritt mit einer Klassierung kombiniert, bei der das nach der Umhüllung gegebenenfalls entstehende Ober- oder Grob- und Feinkorn von der Fraktion mit den Körngrössen von 80 bis 2000 μm abgetrennt wird.

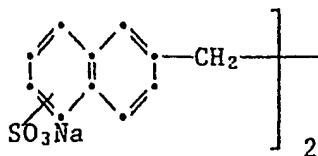
Es ist auch möglich den Filterkuchen oder die pulverförmige Wirksubstanz direkt zu umhüllen, wenn vorher der Feinanteil mit einer Korngrösse von $< 80 \mu\text{m}$ abgetrennt wird.

Die nach den erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen umhüllten Wirksubstanzen bzw. Wirksubstanzmischungen sind abriebfest, rieselfähig, staubarm und gut dosierbar.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Prozente und Teile bedeuten Gewichtsprozente bzw. -teile.

Beispiel 1:

500 ml einer wässrigen Lösung eines Aluminium-phthalocyanins mit 8 % Wirkstoffgehalt, 100 g Natriumsulfat, 50 g eines Dispergators der Formel



und 2 g ethoxyliertes Stearyldiphenyloxyethyldiethylentriamin werden intensiv vermischt und bei einer Betttemperatur von 65°C auf ein Wirbelbett gedüst. Das erhaltene Granulat wird weiter in einem Lochscheibengranulator homogenisiert, kompaktiert, abgerundet und die Körner mit einer Grösse von <200 µm abgesiebt.

Dieses Rohgranulat wird in einer Ueberzugstrommel mit Gelatine überzogen, wobei die als Ueberzugsmaterial verwendete Gelatine mit einem blauen oder grünen Dispersfarbstoff eingefärbt und zusätzlich noch mit einem polyglykolfreien Oleylalkohol mit 4 bis 8 Mol Ethylenoxid versetzt ist.

Das gelatineumhüllte Granulat gelangt über einen Kühler und ein Sieb in ein Vorratsgefäss.

Die derart hergestellten Produkte ergeben gute Einarbeitbarkeit in Waschmittelmischungen, keine Anfärbung der Waschmittel während der Lagerung und keine Anschmutzung der Wäsche beim Waschvorgang.

Beispiel 2:

7 kg des Anthrachinonfarbstoffs C.I. Acid Blue 239, 2 kg Dispergator gemäss Beispiel 1 und 1 kg Dextrin werden in einem Lödige-Mischer vermischt und anschliessend in einer Stiftmühle gemahlen. Der gemahlene, coupierte Farbstoff wird mittels eines Rollkompaktierers mit Profilwalzen gepresst. Die resultierenden Granulate werden nach einer Abrundung im Marumerizer® zwecks Abtrennung des Gutkorns mit einer Grösse von 100 µm-2000 µm vom Fein- (Korngrösse <100 µm) und Grobanteil (Korngrösse >2000 µm) gesiebt. Anschliessend wird das Gutkorn in einen, mit einer Sprühdüse und Mantel aufgerüsteten V-Mischer eingetragen und das Granulat auf 45°C erwärmt. Dann wird das Granulat unter stetigem Mischen mit 10 % (bezogen auf das Gewicht des zu beschichtenden Farbstoffgranulats) geschmolzenem Färberei-Hilfsmittels aus ethoxyliertem Stearyldiphenyloxyethyl-diethylentriamin besprüht. Nach dem Abschluss des Beschichtungsvorgangs wird das beschichtete Farbstoffgranulat in ein Fließbett ausgetragen, wo es mittels kalter Luft abgekühlt wird.

Letztlich wird durch Siebung die Gutkornfraktion mit der Korngrösse von 100 µm - 2000 µm abgetrennt.

Beispiel 3:

10 kg Düsengranulat des Monoazofarbstoffs C.I. Reactive Red 184, der mit für dieses Granulativ-

fahren üblichen Hilfsmittel formuliert wurde, wird kontinuierlich einem Fließbett zugeführt. In dem Wirbelbett wird das Granulat mit einer 5%igen wässrigen Lösung eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymers (mit 80 % Polyoxyethylen im Molekül) und unter gleichzeitiger Zuführung von auf 52°C erwärmter Luft besprüht (total 2 Gew.% Hilfsmittel bezogen auf Kernmaterial). Das beschichtete Granulat wird kontinuierlich in einen Fließbettrockner mit angeschlossenem Kühler überführt. Aus dem abgekühlten, beschichteten Granulat wird die gewünschte Kornfraktion (Korngrösse 80-1200 µm) durch Siebung separiert.

Beispiel 4:

Aus 15 kg des Düsengranulats des Farbstoffes Acid Red 361 wird das Feinkorn durch Siebung entfernt. Das Gutkorn mit der Korngrösse >100 µm, wird einem Wirbelbett kontinuierlich zugeführt. In dem Wirbelbett wird das Granulat mit einer auf 60°C erwärmten Schmelze des durch Polykondensation von Propylenoxyd mit Ethylenoxyd mit Ethylendiamin erhaltenen Blockcopolymers (MG ca. 12000) unter gleichzeitiger Zuführung von auf 55°C erwärmter Luft besprüht (total 5 Gew.% Umhüllungshilfsmittel bezogen auf das Kernmaterial). Das umhüllte Granulat wird kontinuierlich in einem Kühler ausgetragen. Aus dem umhüllten Granulat wird anschliessend die gewünschte Kornfraktion (Korngrösse 100 - 800 µm) durch Siebung abgetrennt. Man erhält auf diese Weise ein staubarmes, fließfähiges Granulat, das über mehrere Monate lagerstabil ist.

Beispiel 5:

5 kg Aufbaugranulat des Monoazofarbstoffes Reactive Orange 12 werden in eine Dragiertrommel zudosiert und mit 450 g einer auf 40°C erwärmten 5 Gew.% Lösung von teilverseiftem Polyvinylalkohol (MG ~50000) in Wasser während 3,5 Minuten besprüht. Das umhüllte nasse Granulat wird kontinuierlich ausgetragen und nach Trocknung in einem Fließbett das gewünschte Korn zwischen 300 und 1500 µm mittels Siebung abgetrennt. Das umhüllte, rieselfähige Granulat ist staubarm und beständig gegen Abrieb.

Beispiel 6:

Aus dem in einem Aufbaugranulator hergestellten Granulat des Monoazofarbstoffes Reactive Orange 29 wird die Fraktion der Korngrösse 400 - 1500 µm durch Siebung abgetrennt und 10 kg dieses Granulats in einen mit Mantel ausgerüsteten Pflugscharmischer eingetragen. Das Granulat wird nach einer Erwärmung auf 50°C unter stetig langsamem Mischen mit einer auf 62°C erwärmten Schmelze, bestehend aus 20 Gew.% des ethoxylierten Stearyldiphenyloxyethyldiethylentriamin und 80 Gew.% eines Polyethylenglykols (MG ~4500) besprüht. Insgesamt wird das Granulat mit 3,5 Gew.% des Hilfsmittels beschichtet (bezogen auf Kernmaterial). Nach der Beschichtung wird das warme Granulat kontinuierlich in einem Kühler ausgetragen. Das fertige Granulat ist staubarm und lässt sich gut in einer Färbeflotte lösen.

Beispiel 7:

12 kg Düsengranulat des Monoazofarbstoffes Reactive Orange 91 werden kontinuierlich in eine Coat-Trommel zudosiert und dort mit einer 12%igen wässrigen Lösung des 1:1 Gemisches von Polyvinylpyrrolidon mit Fettalkoholpolyglykoether (MG ~2000) besprüht. Das umhüllte Granulat wird in einem Fließbett getrocknet und anschliessend in einem Sieb zwecks Abtrennung der Gutkornfraktion (100 - 500 µm) klassiert. Das umhüllte Granulat zeichnet sich durch eine sehr gute Beständigkeit gegen Abrieb und einer guten Löslichkeit in einer wässrigen Färbeflotte aus.

Patentansprüche

1) Umhüllte Wirksubstanz, dadurch gekennzeichnet, dass als Wirksubstanz mindestens ein Farbstoff, optischer Aufheller, Photoaktivator und/oder Textilantimikrobica, gegebenenfalls in Kombination mit Coupagemitteln, Dispergiermitteln, Puffern, Stabilisatoren und/oder weiteren Hilfsmitteln, vorhanden ist.

2) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksubstanz ein Farbstoff oder eine Farbstoffmischung ist.

3) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ein anionischer-, kationischer-, Dispersions-, Küpen-, Schwefel-, Pigmentfarbstoff oder eine Mischung davon ist.

4) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der anionische- oder kationische- Farbstoff ein Metallkomplex-, Reaktiv-, Chromierungs-, Entwicklungs-, Beizenfarbstoff oder eine Mischung davon ist.

5) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem anionischen- oder kationischen- Farbstoff um sulfonsäure-bzw. carbonsäuregruppenhaltige metallfreie oder metallhaltige und metallisierbare Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, Pyrazolon-, Thioxanthon-, Oxazin-, Stilben-, Formazanfarbstoffe, Anthrachinon-, Nitro-, Methin-, Triphenylmethan-, Xanthon-, Naphthazarin, Styryl-, Azastyryl-, Naphthoperinon-, Chinophthalon- und Phthalocyaninfarbstoffe, sowie um solche Farbstoffe, die mindestens einen faserreaktiven Rest im Farbstoffmolekül aufweisen, handelt.

6) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksubstanz ein anionischer, kationischer, nichtionogener und amphoterer optischer Aufheller oder eine Mischung davon ist.

7) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufheller eine Verbindung aus der Klasse der Distyrylbenzole oder -biphenyle, Cumarine, Benzocumarine, Pyrazine, Pyrazoline, Oxazine, Mono-

oder Dibenzoxazolyl-, Mono- oder Dibenzimidazolylverbindungen sowie Naphthalsäureimide, Styrol-, Naphthotriazol- und v-Triazol-Derivate, insbesondere auch Stilbenverbindungen, wie Cyanurderivate der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure oder eine Mischung davon ist.

8) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksubstanz ein Photoaktivator ist.

9) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Photoaktivator um eine metallfreie oder metallhaltige Phthalocyaninverbindung, vorzugsweise am Aluminium-, Zink- und/oder Germanium-Phthalocyaninverbindungen handelt.

10) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksubstanz ein Textilantimikrobica ist.

11) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Textilantimikrobica um Verbindungen aus der Klasse der Pyrethroide, Diphenylharnstoffe, Phenolcarbamoylbarbiturate, Pyridyloxisulfonanilide, Azolylyle, Phenylelessigsäureester, Benzimidazole, aromatische Sulfonamide und/oder Phosphor- und Phosphonsäureester handelt.

12) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirksubstanz wasserlöslich ist.

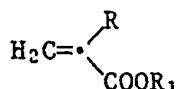
13) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Umhüllungsmaterial eine Substanz oder Mischung von Substanzen ist, die einen Schmelzpunkt von über 40°C besitzt und sich in Wasser bei Temperatur von 10 bis 130°C schnell löst, verteilt und/oder bei Temperaturen von über 40°C bis 130°C schmilzt.

14) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Umhüllungsmaterial um wasserlösliche Tenside Kohlenhydrate, Polymere, Wachse, Fette, Gelatine, Paraffine und/oder gehärtete Öle gegebenenfalls in Kombination mit Bindemitteln, wasserunlöslichen Farbstoffen, Lösungsbeschleunigern und/oder schmelzpunktsenkenden Mittel handelt.

15) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Umhüllungsmaterial um Gelatine, Zucker- und Stärkesirup, synthetische Celluloseester bzw. -ether, Carboxymethylcellulose, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Polyacrylsäuren, Polyvinylacetate, Polysaccharide, Glyceride insbesondere die Fettsäureester und Fettalkohole mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen und einem Schmelzpunkt von über 40°C bis 100°C, insbesondere die geradzahigen aliphatischen Alkohole mit 16 - 36 Kohlenstoffatomen und die geradzahigen aliphatischen Säuren mit 24 - 36 Kohlenstoffatomen, feste Paraffine mit Schmelzpunkten von 40 bis 100°C, wasserlösliche anioni-

sche, nichtionogene, amphotere Tenside, insbesondere solche, wachstartig sind mit Schmelzpunkt von 40° bis 100°C, Bienenwachs, Cerate, Wollwachs, Lanolin, gehärtetes Erdnussöl oder Gemische dieser Substanzen handelt.

16) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Umhüllungsmaterial um N-Alkylbetaine, Polyoxyethylenalkylaminoether, ethoxyliertes Stearyldiphenyloxyethyldiethylentriamin, höhere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren (z.B. Stearinsäure, Oleinsäure) und deren Natrium und Kaliumsalze, Diglycerinester von höheren Fettsäuren (z.B. Glycerin-1,3-dipalmitat), Alkylarylethoxylate, Dialkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethyltauride, Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonat mit Formaldehyd Nonylphenoxypoly(ethylenoxy)-ethanol, Blockcopolymere von Ethylenoxid-Propylenoxid sowie Propylenoxid-Ethylenoxid, gesättigte und ungesättigte Fettalkoholethoxylate, vorzugsweise lineare C₁₆-C₁₈-Fettalkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate, Copolymerisate auf Basis von Vinylpyrrolidon z.B. mit Propionsäure oder Vinylacetat, Polyvinylpyrrolidone, Blockpolymere erhalten durch Polykondensation von Propylenoxid und Ethylenoxid mit Ethylendiamin, ethoxylierte Fettalkoholpolyglykolether mit ≥ 10 Mol Ethylenoxid, Polyethylen-glykole mit Molekulargewichten > 2700, modifizierte, teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole Imidazolinderivate, N-alkyl-3-aminopropionate, N-alkyl-3-iminopropionate, Polyvinylether vorzugsweise Polyvinylalkylether mit C₂-C₁₀-Alkylgruppen, Polymere von α,β -ungesättigten Carbonyl monomeren, die N-methylolacrylamid enthalten vorzugsweise in Form der Salze oder Säuren und mit Molekulargewichten von 20000-1000000, Acrylpolymere der Formel



mit R = H, C₁-C₃₀-Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Cycloalkyl und R₁ = H, C₁-C₁₂-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl oder Gemische davon handelt.

17) Umhüllte Wirksubstanz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die umhüllende Schicht eine Dicke von 0002 μm bis 3 mm hat und die Menge an Umhüllungsmaterial \leq der Menge an Wirksubstanz oder Wirksubstanzmischung ist.

18) Verfahren zur Herstellung von umhüllten Granulaten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Wirksubstanz gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 oder eine Mischung von Wirksubstanzen gegebenenfalls granuliert, homogenisiert und/oder kompaktiert und anschliessend mit einem Ueberzugsmaterial gemäss einem der Ansprüche 13 bis 17 umhüllt wird.

19) Verfahrens gemäss Anspruch 18, da-

durch gekennzeichnet, dass mindestens ein Photoaktivator oder Farbstoff granuliert, homogenisiert und/oder kompaktiert und in einer Ueberzugstrommel mit Gelatine überzogen wird.

20) Verfahren gemäss Anspruch 19 dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung durch Aufgiessen oder Aufsprühen der in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gelösten oder geschmolzenen Ueberzugsmaterialien auf die Wirksubstanz oder Wirksubstanzmischung erfolgt und die umhüllende Schicht dabei eine Dicke von 0,002 μm bis 3 mm erhält.

21) Verfahren gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man Granulate einer Korngrösse von 80 bis 2000 μm umhüllt.

22) Verfahren gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff mit einem Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer oder einem ethoxyliertem Stearyldiphenyloxyethyl-diethylentriamin umhüllt.

23) Verfahren gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Photoaktivator mit Gelatine umhüllt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65